

УДК 543.42

ЦИФРОВОЙ ГЕНЕРАТОР – НОВЫЙ ТИП ИСТОЧНИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ В ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

M.Kettennis

SPECTRO Analytical Instruments GmbH & Co. KG
Boschstraße 10, D-47533 Kleve, Germany
info@spectro-ai.com

В статье описываются принципы разработки цифрового генератора для искрового атомного спектрометра. Уникальные технические разработки обеспечивают улучшение аналитических характеристик спектрометра.

Марсель Кеттеннис – начальник отдела развития искровых спектрометров компании SPECTRO AI, Клеве, Германия.

Область научных интересов: искровая оптическая спектрометрия.

1. Дуга постоянного тока и высоковольтная искра

До 1970 г. в практике оптической эмиссионной спектрометрии в основном использовались два типа источников возбуждения спектра: высоковольтная искра и дуга постоянного тока. Дуговой источник возбуждения, как правило, использовался для определения низких (следовых) концентраций, благодаря высокой чувствительности и возбуждению в основном атомных спектральных линий, имеющих низкие потенциалы возбуждения. В свою очередь, при использовании высоковольтной искры возбуждаются линии с высоким потенциалом возбуждения, характеризующиеся более низкой чувствительностью, но обеспечивающие лучшую точность и широкий диапазон линейности градуировочных зависимостей. Во многих случаях было необходимо ис-

пользовать оба источника и два аналитических стенда для проведения анализа во всем диапазоне концентраций. Разряд происходил либо на воздухе, либо в воздушно-азотной смеси. Воздушная атмосфера и отсутствие высоковольтного предварительного обжигания приводили к значительной зависимости параметров калибровки от структуры анализируемого образца. Другим недостатком было ограничение используемого волнового диапазона. Излучение с длиной волны ниже 190 нм поглощается воздухом (кислородом) и не может быть зарегистрировано в воздушной атмосфере. В этом случае следует разделять поглощение ультрафиолетового излучения в искровом стенде и абсорбцию, вызванную прохождением излучения через воздух в оптической системе спектрометра. В случае анализа стали было очень сложно определять углерод (длина волны 193 нм, где коэффициент светопередачи в воздушной атмосфере составляет $\leq 50\%$). В воздушной атмосфере невозможно определять фосфор и серу, спектральные линии которых лежат в ультрафиолетовом диапазоне длин волн.

Несмотря на то, что использование дуги постоянного тока позволяет определять следовые содержания элементов с высокой чувствительностью, альтернативные методы возбуждения спектра, покрывающие практически весь диапазон концентраций элементов, в значительной мере вытесняют технологию дугового возбуждения.

2. Низковольтная искра (конденсаторный источник разряда)

Низковольтный искровой источник на сегодняшний день используется в том случае, когда возбуждение пробы происходит в инертной атмосфере (аргон). Вопреки тому, что наибольшее применение имеет низковольтный искровой разряд с затухающей осцилляцией, сегодня очень развит быстро затухающий униполярный разряд.

Емкостной источник разряда дает возможность использования метода так называемого высоковольтного предварительного обыскривания. Во время предварительного обыскривания с энергией, значительно большей по сравнению с требуемой для возбуждения спектра, происходит переплав небольшой порции пробы. Позже возбуждается спектр из полученной во время предварительного обыскривания переплавленной области образца. Преимуществом использования метода предварительного обыскривания является снижение или полное устранение влияния на результаты анализа структуры образца и «эффектов литья».

Благодаря возбуждению пробы и передаче излучения из реальной точки возбуждения для окончательного детектирования в спектрометре в атмосфере инертного газа, ультрафиолетовый диапазон спектра 120 – 190 нм может быть использован для аналитических целей. Это позволило определять фосфор и серу, а также газы, такие как азот, кислород и водород, в инструментальной стали. Недавнее изучение спектральных линий в области коротковолнового ультрафиолета для «нормальных элементов», таких как углерод, показало большую чувствительность и отсутствие спектральных наложений.

3. Считывающая (интегрирующая) система

Наиболее часто используемая считывающая система – метод интегрирования, когда сигнал детектора постоянно интегрируется в течение всего времени измерения. Правильный выбор спектральных линий дает возможность определения большинства элементов в широком концентрационном диапазоне методом непрерывного интегрирования.

Использование дуги постоянного тока и особенно глобальной дуги заставило нас для достижения лучшей чувствительности использовать форму интеграционной развертки. Система развертки позволяет выбрать только ту часть от общего времени «прожига» пробы, которая соответствует максимальному возбуждению различных

элементов. Логично, что легко испаряемые элементы измеряются в начале процесса возбуждения, тогда как остальные – позже. Например, если весь процесс проходит за 20 секунд, то первые одна, две секунды затрачиваются на «подготовку» пробы, следующие 5 секунд – на измерение легколетучих элементов, в течение второй половины времени возбуждения спектра выбираются промежутки для измерения оставшихся элементов. Увеличение чувствительности в таком режиме достигается за счет снижения сигнала фонового излучения (увеличения соотношения сигнал/шум).

Недостатками использования дуги постоянного тока и особенно метода глобальной дуги являются длительная ручная подготовка образца и ограничение возможности работы в ультрафиолетовом диапазоне. Во избежание проблемы снижения чувствительности при использовании в качестве источника униполярного емкостного разряда сегодня применяются два метода:

- так называемый «подобный дуге» режим генератора;
- метод временного разрешения сигнала.

Преимуществом «подобного дуге» режима генератора является простота достижения высокого сопротивления в выходной цепи источника, что приводит к увеличению длительности разряда. Длительное время разряд протекает при низком уровне выходного тока, так что возбуждаются только атомные линии, а фоновый сигнал и наложения от ионных линий уменьшаются. Недостатки этого режима: не всегда достаточное увеличение чувствительности и то обстоятельство, что так называемое «пятно прожига» расположено за пределами пятна, полученного во время цикла предварительного высоковольтного обыскривания. Использование метода временного разрешения в современных искровых оптических эмиссионных спектрометрах с униполярным низковольтным искровым источником позволяет получить чувствительность, близкую или равную чувствительности при использовании дуги постоянного тока, но при этом отсутствуют своиственные дуге недостатки. Компания SPECTRO использует метод спектрометрии временного разрешения сигнала, известный как технология SAFT (Spectrometric Analysis For Traces – Спектрометрический анализ следовых содержаний), начиная с 1988 г. Система спектрометрии временного разрешения (TRS – Time Resolved Spectrometry) отфильтровывает часть общего сигнала, соответствующую каждой индивидуальной искре. Если, например, одна искра длится 150 мкс,

то в течение первых 90 мкс сигнал не интегрируется (время задержки), а измерение происходит в течение последних 60 мкс (интервал измерения). В течение последних 60 мкс электрический ток, обычно такой низкий, что возбуждаются только атомные линии, а фоновое и ионное излучение, характерное для начального момента искры не учитывается при интегрировании (рис. 1).

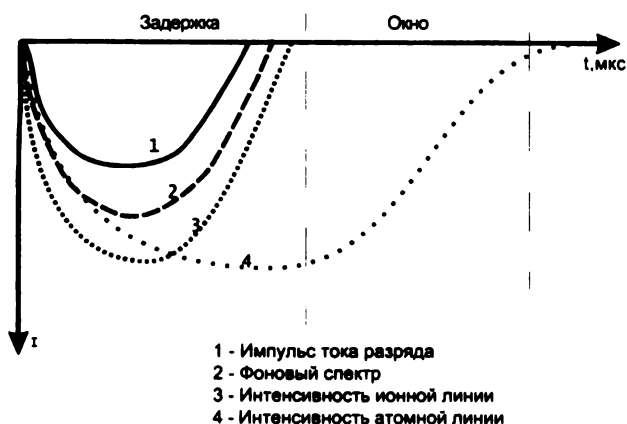


Рис.1. Схема обработки сигнала методом временного разрешения

Другим преимуществом является то, что при использовании режима TRS в искровом источнике конечное пятно прожига обычно не выходит за границы пятна, полученного при предварительном обжиге, что означает проведение анализа из переплавленной области.

4. Технология цифрового источника

Развитие электрических и электронных составляющих позволило создать новый тип источника возбуждения с небольшими отличиями от емкостного источника разряда, но зачастую с лучшим контролем формы импульса тока и со значительными возможностями создавать различные формы импульсов. Этот тип источника включает в себя цифровой регулируемый синтезатор для создания начальной формы импульса и модуль регулирования мощности тока для создания реального выходного тока, подаваемого на электроды (аналитическая зона). При использовании этого типа источника в контуре поджига отсутствует аналитический зазор, он полностью твердотельный, отсутствует необходимость в рутинном обслуживании, таком как регулирование зажигания разряда и замена электрода поджига.

На рис.2 показана блок-схема источника возбуждения SOURCE 3000, используемого в искровом оптическом эмиссионном спектрометре SPECTROLAB.



Рис.2. Блок-схема источника возбуждения SOURCE 3000

Отличительные характеристики источника SOURCE 3000:

- функция контроля тока цифрового источника приводит к снижению зависимости результата от сопротивления пробы, что одновременно исключает имеющиеся матричные эффекты
- скорость повышения тока 30 А/мкс
- скорость снижения тока 100 А/мкс
- максимальное значение выходного тока 350 А
- максимальная частота 1000 Гц
- максимальная продолжительность искры 2000 мкс
- реверсивный выходящий ток
- 12-битное разрешение по току (0.1 А/цифра)
- временное разрешение 1 мкс

Точный и постоянный контроль выходного тока улучшает и кратковременную, и долговременную термическую стабильность. При использовании предыдущего (аналогового) источника, управлять выходным током было невозможно, поскольку нельзя было варьировать сопротивление и емкость источника. Благодаря тому, что больше не используется активизирующий контур (промежуточный разрядник), эффекты изменения электрических характеристик в межэлектродном промежутке не влияют на стабильность аналитических результатов.

Возможность регулирования тока в цифровом источнике излучения упрощает создание «подобных дуге» условий источника с более продолжительным сигналом выходного тока по сравнению с длительностью сигнала при использовании емкостного источника разряда.

В продолжение развития «Спектрометрии временного разрешения» в возможные функции источника включена характеристика очень быстрого снижения тока (100 А/мкс) при окончании искрового разряда. Эта особенность позволяет оптимизировать использование так называемо-

го эффекта послесвечения в период, когда энергия возбуждения от источника отсутствует, а некоторая оставшаяся часть плазмы эмитирует излучение. Остаточная эмиссия света в этот период генерируется в основном возбужденными атомами, и сигнал практически свободен от шума.

На рис.3 показан пример типичного импульса тока источника при использовании спектрометрии временного разрешения.

Таким образом, использование нового цифрового источника возбуждения позволяет существенно улучшить аналитические характеристики оптического эмиссионного спектрометра, такие как пределы обнаружения элементов, стабильность и воспроизводимость результатов анализа.

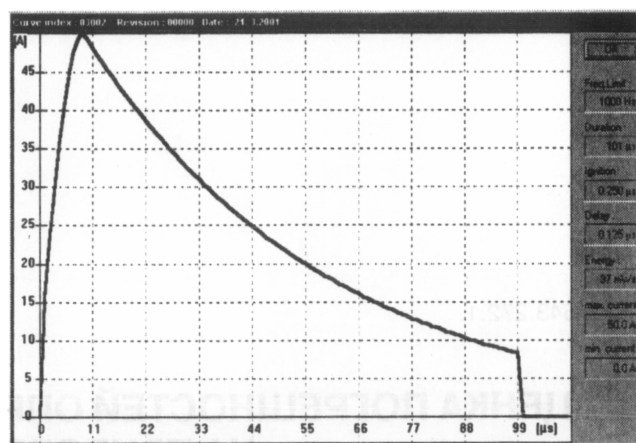


Рис.3. Форма импульса тока источника

* * * * *

DIGITAL SOURCE – NEW TYPE OF EXCITATION SOURCE IN SPARK OPTICAL SPECTROMETRY
M.Kettennis

The publication considers principles of new digital source development for spark atomic spectrometer. Uncial technical developments provide improvement of analytical parameters.
